

СТАБІЛІЗАЦІЯ АМОРФНОГО СТАНУ АНОДНИХ ОКСИДІВ ТАНТАЛУ І НІОБІЮ

В.В. Старіков

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний
інститут», Харків, Україна*

vadym_starikov@ukr.net, +380679376606

Анодні оксидні плівки танталу і ніобію в даний час знаходять широке застосування. Через високу діелектричну проникність і рекордну електричну міцність вони активно використовуються в електронній промисловості для формування високоефективних діелектричних шарів [1]. Завдяки високій стійкості до хімічної і електрохімічної корозії анодні оксиди також представляють інтерес для формування захисних покриттів на поверхні виробів медичного призначення (імпланти, хірургічний інструмент та ін.) [2].

Однак через термодинамічну неврівноваженість систем Ta_2O_5/Ta та Nb_2O_5/Nb в них протікають деградаційні процеси, що призводять до зростання провідності діелектричних шарів Me_2O_5 . Підвищена провідність діелектричного шару з одного боку знижує величину напруги електричного пробоя, а з іншого – знижує ефективність гальмування електрохімічних корозійних процесів на поверхні виробів, що захищуються.

Деградація анодних оксидних плівок танталу і ніобію, що знижує їх експлуатаційні характеристики, визначається двома причинами. Перша – протікання твердофазної окислювально-відновної реакції між базовим металом і анодним оксидом, що змінює хімічний склад оксиду від стехіометричного в сторону нестачі по кисню і обумовлює збільшення електричної провідності оксиду. Цей ефект посилюється зі зменшенням товщини оксидного діелектрика. Друга – кристалізація аморфного діелектрика. Виникаючі при кристалізації внутрішні механічні напруги, які зумовлені відмінністю питомих об'ємів аморфної і кристалічної фаз, призводять до руйнування оксидного діелектрика і, отже, до зростання його провідності. Імовірність кристалізації підвищується з ростом товщини оксидного діелектрика. Обидва перерахованих процеси можуть стимулюватися сильним зовнішнім електричним полем і термонавантаженням на шаруваті системи [3].

Проведені дослідження показали, що стабілізація хімічного складу оксидного діелектрика може бути забезпечена створенням дифузійного бар'єру для кисню шляхом впровадження в шар оксиду фосфору з формуючого електроліту, що представляє собою розчин фосфорної кислоти у воді або етиленгліколі. При цьому з підвищенням концентрації фосфорної кислоти збільшується кількість впровадженого в оксид фосфору. Разом з тим, збільшення вмісту в оксиді впроваджених домішкових атомів, які є центрами зародження кристалічної фази, обумовлює зниження стійкості оксидного діелектрика до кристалізації. Тому, при виготовленні шаруватих систем з відносно тонкою оксидною плівкою слід використовувати насичений до концентрації 1-5 об.% розчин фосфорної кислоти, а в разі формування товстого оксиду – розбавлений до концентрації 0,01-0,05 об.% розчин фосфорної кислоти.

Аморфні плівки мають високу стійкість до кристалізації, якщо їх товщина не перевищує розмір критичного зародка кристалізації. Теоретично й експериментально було встановлено, що для аморфних оксидів танталу і ніобію розмір кристалічного зародка не перевищує 100 нм. Тому оксидні шари товщиною до 100 нм мають високу стійкість до кристалізації. При необхідності формування більш товстих плівок, їх необхідно розділяти тонкими прошарками з високим вмістом фосфору, які будуть виконувати функції дифузійних бар'єрів, що перешкоджають відновленню оксидного діелектрика і просуванню в ньому фронту кристалізації. Товщина таких прошарків повинна бути меншою за розмір критичного зародка кристалізації, але достатня для придушення самодифузії кисню в оксидному діелектрику, тобто не менше дифузійної довжини пробігу кисневого аніону в оксиді. Оптимальною є товщина прошарків 10-15 нм. Такий шаруватий діелектрик буде мати високу стабільність фазового і хімічного складу, завдяки чому досягається стабілізація провідності анодних оксидних плівок танталу і ніобію.

Перелік посилань

1. Chaneliere C., Autran J.L., Devine R.A.B., Balland B. Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications // Materials Science and Engineering: R: Reports. -1998. -Vol.22. -No.6. -P.269-322.
2. Starikov V.V., Starikova S.L., Mamalis A.G., Lavrynenko S.N. Features of medical implant passivation using anodic oxide films // Journal of Biological Physics and Chemistry. -2016. -Vol.16. -P.90-94.

3. Starikov V.V. Specific features of production technology of stable niobium bilayers for capacitors // Functional Materials. -1999. -Vol.6. -No.5. -P.946-950.